PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-001633
(43)Date of publication of application : 08.01.1979

(51)Int.Cl. G03G 5/04
H01L 31/08

(21)Application number : 52-065857
(22)Date of filing : 06.06.1977

(71)Applicant : RICOH CO LTD
(72)Inventor : KOJIMA AKIO
ENOMOTO TAKAMICHI
KAZAMI TAKEO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:
PURPOSE: To reduce the amount of electron acceptor to be used, to facilitate manufacture, and yet, to enhance sensitivity in positive charging, by adding an electron donator, an electron acceptor, and a charge generating substance at a specified molar ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑲日本国特許庁

公開特許公報

⑪特許出願公開

昭54—1633

⑤1Int. Cl.²	識別記号	⑤2日本分類	庁内整理番号	④3公開 昭和54年(1979)1月8日
G 03 G 5/04		103 K 111	7381－2H	
H 01 L 31/08		99(5) J 42	6655－5F	発明の数 1
				審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤4電子写真感光体

⑦1特　　願　昭52—65857
⑦2出　　願　昭52(1977)6月6日
⑦2発 明 者　小島明夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号　株式会社リコー内
同　榎本孝道
東京都大田区中馬込1丁目3番6号　株式会社リコー内
⑦2発 明 者　風見武夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号　株式会社リコー内
⑦1出 願 人　株式会社リコー
東京都大田区中馬込1の3の6
⑦4代 理 人　弁理士　月村茂　外1名

明　細　書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に電子供与性物質1モル部、電子受容性物質0.05～0.3モル部及び電荷発生性物質0.005～0.15モル部を含む光導電層を設けた電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機系電子写真感光体の感度改良に関する。

電子写真感光体として、導電性支持体上にセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等の無機光導電性物質(電荷発生性物質の1種)又はポリビニルカルバゾール、アンスラセン、オキサジアゾール等の有機光導電性物質(電子供与性物質の1種)を主成分とする光導電層を設けたものが知られている。これらの感光体はいずれも帯電、画像状露光及び現像によつて画像が形成される。しかし有機光導電性物質は無機光導電性物質に比べて感度が低いという本質的な欠点を持つている。そこで有機光導電物質の感度を上げるため、いくつかの増感方法が採られている。例えば(1)染料の添加、(2)無水フタル酸のような電子受容性物質の添加により電荷移動錯体を形成する、(3)前記(2)で形成される電荷移動層を、電荷発生性物質を主体とする電荷発生層の薄層と組合せる(この場合は積層型感光体となる)等である。しかし(1)の方法では増感効果が低く(2)の方法では錯体形成のため電子受容性物質を多量(有機光導電性物質とほゞ等モル)に使用しなければならず、感光体製造時、その溶解性や毒性が問題になるし、この方法で得られる感光体は負帯電、即ち正コロナ放電よりも多量のオゾンを発生し、電子写真特性を劣化させる負コロナ放電で帯電させた方が感度的に有利であり、また(3)の方法では塗布工程を2回必要とするし、しかも2回目の塗布工程は電荷発生層の薄層を塗布対象とするので高度の技術を必要とする。

本発明は電子受容性物質の使用量が少なく、製造容易であり、しかも正帯電で高感度が得られる電子写真感光体を提供するものである。

このような感光体は導電性支持体上に電子供与性物質1モル部、電子受容性物質0.05～0.3モル部及び電荷発生性物質0.005～0.15モル部を含む光導電層を設けたものである。

光導電層に使用される電荷発生性物質としては例えば米国特許第3,764,315号で提案されるようなカドミウムスルホセレナイド系顔料、セレン化カドミウム又は硫化カドミウム系顔料、米国特許第3,775,105号、同第3,850,630号、同第3,870,516号、同第3,877,935号、同第3,879,200号、同第3,887,366号、同第3,894,868号、同第3,904,407号、特開昭47-30332号、同47-37543号或いは同48-70538号で提案されるようなシアニン系、フタロシアニン系、ジスアゾ系、インジゴイド系、キナクリドン系、多環キノン系、ビスベンゾイミダゾール系、ペリレン系、メチン系、アゾ系、キサンテン系、ピオラントロン系の染料又は顔料である。

電子供与性物質としては多核芳香族炭化水素を繰返し単位とする重合体があり、例えばポリ－N－ビニルカルバゾール、ポリ－1－ビニルピレン、ポリ－9－ビニルアントラセン、ポリ－9－ビニルフェニルアントラセン、ポリアセナフタレン、ポリ－9－(4－ペンテニル)カルバゾール、ポリ－9－(5－ヘキシル)カルバゾール、ポリメチレン・ピレン、或いはピレンのN位置換アクリル酸アミド重合体及びこの重合体のアルキル、ニトロ、アミノ、ハロゲン又はヒドロキシ置換体が挙げられる。またN－ビニルカルバゾールとメチルアクリレートとの共重合体、1－ビニルピレンとホルムアルデヒドとの縮重合体や1－ビニルピレンとブタジエンとのブロック共重合体も使用できる。更にまた以上のような重合体ではない単量体として、例えばカルバゾール、N－エチルカルバゾール、ピレン、テトラフェン、1－アセチルピレン、2，3－ベンゾクリセン、6，7－ベンゾピレン、1－ブロモピレン、1－エチルピレン、1－メチルピレン、ペリレン、2－フェニルインドール、テトラセン、ピセン、1，3，6，8－テトラフェニルピレン、クリセン、フルオレン、フェナンスレン、2，3－ベンゾピレン、アントラキノン、ジベンゾチオフェン、ナフタレン及び1－フェニルナフタレン、トリス(ジアルキルアミノフェニル)メタンロイコ体、ビス(ジアルキルアミノフェニル)メタン、ビス(ジアルキルアミノフェニル)エーテル、2，5－ビス(ジアルキルアミノフェニル)－1，3，5－オキサジアゾール、ピラゾリン誘導体等が挙げられる。

一方、電子受容性物質としては例えば無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水メリット酸、無水ピロメリット酸、トリシアノベンゼン、塩化ピクリル、2，4－ジニトロクロルベンゼン、2，4－ジニトロブロモベンゼン、4－ニトロフェニル、4，4－ジニトロビフェニル、2，4，6－トリニトロアニソール、トリクロルトリニトロベンゼン、トリニトロ－O－トルエン、4，6－ジクロル－1，3－ジニトロベンゼン、4，6－ジブロモ－1，3－ジニトロベンゼン、9－ジニトロベンゼン、クロラニル、クロマール、2，4，7－トリニトロフルオレノン、2，4，5，7－テトラニトロフルオレノン、2，7－ジニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、テトラシアノピレン、ジニトロアントラキノン、2(又は4)－アザ－9－フルオレノン、9－ジシアノメチレンフルオレノン、9－ジシアノメチレン－2，4，7－トリニトロフルオレノン、2，4，6－トリニトロスチルベン、テトラシアノエチレン、2，4，7－トリニトロ－9－フルオレニリデンマロノジニトリル、4，9－ジニトロジベンゾトロポン等、電子吸引性の強いニトロ基、カルボキシル基、シアノ基等の置換基を有する化合物が挙げられる。

光導電層中の電子受容性物質及び電荷発生性

物質の量は夫々電子供与性物質1モル当り0.05～0.3モル、0.005～0.15モルで、電子受容性物質の量が0.05モル以下では感度が不足し、繰返し使用における疲労も大きくなる、また0.3モル以上では、電荷の保持力が低下し、画像濃度が低くなつてくる。一方電荷発生性物質の量が0.005モル以下では電荷の発生が不充分で、感度が上昇せず、0.15モル以上では感度は上昇するが、電荷の保持力が低下する結果、画像濃度が低下する。

なお本発明において、重合体に関するモル数はその基本構造単位を1モルとして計算するものである。

光導電層には以上の素材の他、電子写真の分野で通常使用される樹脂結着剤、可塑剤等を添加することができる。樹脂結着剤としては例えばポリカーボネート、ポリエステル、シリコン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フエノール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン、スチレン～ブタジエン共重合体、ビニルトルエン～ブタジエン共重合体、ポリアミド、ポリウレタン、アクリル系又はメタクリル系樹脂、セルロース系樹脂、カゼイン等が挙げられる。

可塑剤としてはポリ塩素化ビフエニル、ジブチルフタレート、ジメチルナフタレン、ハロゲン化パラフインなどが挙げられる。

支持体としては公知の導電性を有するものがいずれも使用でき、例えば金属板や、導電性物質を塗布、蒸着又は含浸させたプラスチックフイルム、布、紙、又はガラス板等である。

なお光導電層と支持体との間に米国特許第3,791,826或いは特開昭47-6341号等で提案されるようなバリヤー層を介在させてもよい。また本発明の感光体は光導電層に高分子の電子供与性物質や樹脂結着剤を使用することができるので、この場合は特に支持体を用いずに自己支持性の感光体とすることも可能である。

以下に実施例を示す。

実施例1

ポリビニルカルバゾール1モル部、2,4,7-トリニトロフルオレノン0.1モル部及びポリビニルカルバゾールに対し10wt%のポリエステル樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、固形分が10wt.%の溶液とし、この溶液23gにダイアンブルー（カラーインデックスC.I.21180）0.3gを加えボールミル中で分散させる。次にこの分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフイルム上に塗布乾燥して厚さ12μの光導電層を設けた。

こうして得られた感光体にコロナ放電により+1300Vに帯電させた後、ハロゲンランプの白色光を照射して前記電位が半減するまでの光量$E_{1/2}$を求めたところ、2 lux.secと、高感度であつた。

一方、比較のためポリビニルカルバゾール1モル、2,4,7-トリニトロフルオレノン1モル及びポリビニルカルバゾールに対しポリエステル樹脂10wt.%を含む10wt.%テトラヒドロフラン溶液をアルミニウム蒸着ポリエステルフイルム上に塗布乾燥し、厚さ12μの電荷移動錯体型光導電層を有する感光体を作成した。以下この感光体を-1300Vに帯電させた他は同様にして$E_{1/2}$を求めたところ4.2 lux.secで低感度を示した。

実施例2

ポリエステル樹脂と、この樹脂に対し10 wt.%の2,5-ビス（4-ジエチルアミノフエニル）-1,3,4-オキサジアゾール～ジニトロフルオレノン混合物（モル比10:1）とをテトラヒドロフランに溶解して固形分が10 wt.%の溶液とし、更にこの溶液25gにβ型銅フタロシアニン（住友化学社製スミトモシアニンブルーLBG）0.1 gを加えてボールミルで分散し分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフイルム上に塗布乾燥して、厚さ13μの光導電層を有する感光体を作成した。以下実施例1と同じ条件で$E_{1/2}$を測定したところ、8 lux.secであつた。

一方、本実施例で銅フタロシアニンを用いないで作成した比較用感光体の場合、$E_{1/2}$は42 lux.secであつた。